

ОТЗЫВ

официального оппонента Полякова Евгения Валентиновича на диссертационную работу Шлык Дарьи Хамитовны «Сорбция мышьяка(V) гибридными сорбентами на основе углеродных волокон и хитозана, модифицированных оксидами марганца и молибдена», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность выбранной темы диссертационной работы определяется высокой экологической опасностью использования источников питьевого и технического водоснабжения с относительно высоким содержанием ионов As(III,V) вследствие их высокой токсичности. Наиболее интенсивно исследования физико-химических методов и приёмов удаления мышьяка из пресной воды традиционно ведётся в штатах Индии, других странах и регионах, приуроченных к залежам месторождений поливалентных металлов, включая мышьяковистые руды. Не смотря на кажущуюся простоту и очевидность путей решения этой проблемы, подразумевающих применение сорбционных методов с известными типами оксигидратных сорбентов Fe(III), Mn(II,III,IV), Al(III), на практике проблема очистки водных растворов от ионов мышьяка до рекомендуемого ВОЗ для питьевой воды уровня <10 мкг/л не решена. Причиной является сложность сорбционного поведения ионов As(III,V) в сорбционных системах, трудности создания эффективных гранулированных сорбентов с приемлемыми потребительскими свойствами. В связи с этим, поставленная в диссертационной работе цель разработки способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродного волокна, в том числе в сочетании с биополимером хитозаном, модифицированных оксидами металлов (Mn и Mo), и установление физико-химических закономерностей сорбции микроколичеств мышьяка(V) полученными сорбентами весьма актуальная проблема физикохимии сорбционных систем.

Структура диссертации. Содержание работы изложено на 116 страницах, включает 12 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименований.

Во **введении** сформулирована актуальность решаемой научной проблемы, определена цель и задачи исследования, выделены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, даны сведения об их апробации в устных докладах и публикациях в научной печати, изложены основные положения, выносимые на защиту. В **первой главе** диссертантка приводит известные из литературы сведения о методах и подходах в решении

поставленной задачи диссертации удаления ионов мышьяка, в том числе методами адсорбции как наиболее эффективных методов очистки водных растворов от следовых количеств этого токсичного загрязнителя. Приведен обзор сорбционных материалов, применяемых для извлечения мышьяка. На основании литературных данных определены оптимальные условия для получения новых композиционных сорбентов на основе сочетания углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, а также обоснован выбор условий сорбции для изучения свойств полученных сорбентов. Во второй главе диссертации автором приведён перечень перспективных синтезированных сорбционных материалов, основой которых являются углеродные волокна, химически модифицированные гидратированными оксидами марганца, углерод-хитозановые волокна, модифицированные оксидами молибдена, описаны способы их синтеза. Дано подробное описание методик проведения сорбционных экспериментов, оценки экспериментальных данных, сведений об использованных реактивах и применяемых для исследования объектов физико-химических методах. При синтезе сорбентов с активным слоем оксидов марганца использовали технику химического осаждения из растворов, содержащих перманганат калия и хлорид марганца, электрохимическое осаждение оксида из раствора хлорида марганца(II) на поверхность углеродного волокна, служившего катодом. Углерод-хитозановые сорбенты синтезировали электрохимическим осаждением совместно присутствующей (гибридной) пленки оксида марганца и хитозана на углеродный электрод из соли марганца, дополнительно содержащего хитозан. Техника синтеза Mo(VI)-содержащих сорбентов на углеродном носителе была иной и состояла в предварительном осаждении хитозана на поверхность углеродных волокон электрохимическим восстановлением или ионным гелированием углеродной поверхности. На втором этапе полученные углеродные носители сорбционного слоя химически модифицировали оксидными соединениями молибдена путём их адсорбции из растворов молибдата натрия при pH 3.

Сорбционные эксперименты с участием полученных такими способами сорбентов выполняли стандартными методами статистики, кинетики сорбции из ограниченного объёма, и динамики сорбции при адекватных удельной скорости потока ($\sim 0.4 \text{ мл/см}^2, \text{мин}$) и отношении высоты загрузки сорбента к диаметру колонки более 6.

Третья глава состоит из *трёх частей*. В *первой части* содержатся результаты исследования физико-химических свойств синтезированных автором сорбентов «углеродное волокно/оксид марганца», «углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена» и результаты экспериментальных

исследований сорбционных свойств этих сорбентов по отношению к ионам As(V). Приведённые в диссертации результаты исследования свойств группы сорбентов с активным компонентом – гидратированным оксидом марганца показали, что механизм статистики сорбции характеризуется кинетическим режимом согласно реакции 1-го порядка по ионам мышьяка; равновесие сорбции соответствует модели Лэнгмюра для энергетически однородного сорбента. Найдено, что лучшими сорбционными характеристиками по отношению к ионам As(V) обладает сорбент «УВ–Mn», синтезированный методом химического осаждения из раствора Mn(VII)-Mn(II). Для высокодисперсных покрытий из оксидов марганца, осажденных на поверхность углеродного волокна УВ в сорбентах «УВ–Mn кат. осажд.» и «УВ–Mn- хитозан» заметного извлечения мышьяка не установлено. Диссертантка делает вывод о том, что высокое химическое сродство оксидов марганца к ионам As(V) связано с фазовым и валентным составом композита «УВ–Mn», который состоит из слоистых соединений типа бёрнессита $K_{0.46}Mn_{1.54}Mn_{0.46}O_4(H_2O)_{1.4}$ и $K_{0.5}Mn_2O_{4.3}(H_2O)_{0.5}$. Для бёрнессита характерно валентное состояние марганца Mn(II,IV). По данным сорбции хитозаном установлена также лимитирующая стадия сорбции ионов мышьяка (V).

Вторая часть 3й главы посвящена результатам исследования сорбции As(V) композитными сорбентами, содержащими углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена. В отличие от немодифицированных аналогов, для Mo–содержащих материалов наблюдается крутой подъем изотерм сорбции в области исследованных концентраций 50–1500 мкг/дм³ и соответственно практически полное извлечение ионов As(V) в бидистиллированной воде. В водопроводной воде степень удаления As(V) уменьшается вследствие возможного конкурирующего влияния ионных примесей. Сравнивая сорбционные свойства материалов на основе оксидов марганца и молибдена диссертантка отмечает, что с точки зрения ёмкости и сорбционного сродства более предпочтительны могут быть молибден-оксидные сорбенты, а по кинетическим характеристикам лучшими показателями обладают сорбенты с оксидами марганца фазы бёрнессита.

В третьей, заключительной части главы приведены данные по динамике сорбции ионов As(V) синтезированными автором композитными сорбентами. Сопоставляя форму и численные характеристики выходных кривых сорбции диссертантка выделяет модифицированный сульфат-ионами углеродный сорбент с осаждённым слоем оксида молибдена как наиболее перспективный материал для глубокой очистки пресной воды с невысоким содержанием As(V).

Научная новизна результатов диссертационной работы Дарьи Хамитовны

Шлык заключается в том, что диссертанткой 1) - впервые выполнен комплекс исследований возможностей и условий синтеза композиционных материалов, включающих углеродные волокна, нанесённые на их поверхность оксидные соединения марганца (II, III, IV) или молибдена(VI), а также химически привитые макромолекулы хитозана. Исследованы различные приёмы нанесения покрытий на поверхность углеродных волокон, как химические, так и электрохимические, и это позволило в значительных пределах изменять физико-химические свойства синтезируемых композитов; 2) - для большинства синтезированных композиционных материалов установлен фазовый, химический и морфологический состав их поверхности, валентное состояние металла в покрытии, их влияние на сорбционные свойства композитов; 3) – установлены существенные элементы механизма сорбционного взаимодействия отдельных синтезированных композиционных материалов с анионами AsO_3^- в разбавленных растворах различной кислотности, включая значения сорбционной ёмкости в статике и динамике, сорбционную картину статики (модель Лэнгмюра для энергетически однородного сорбента), лимитируемую внешне-кинетической стадией сорбции анионов $As(V)$; 4) – выявлены общие и отличительные факторы сорбционного поведения композитных материалов с участием оксидов марганца и молибдена по отношению к ионам $As(V)$.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертантка подтверждает, применяя современные методы физико-химического анализа в сочетании с традиционными методиками выполнения и обработки результатов измерения элементного, фазового состава синтезированных материалов, морфологии их поверхности, характеристик сорбции, включая применение фундаментальных теоретических представлений физикохимии статики и кинетики сорбции. Обоснованность сформулированных по результатам работы выводов не вызывает сомнений.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что полученные композиционные сорбенты могут по выявленным свойствам быть рекомендованы к применению в схемах очистки промышленных вод и технологических растворов с низким солесодержанием в слабокислой и слабощелочной областях рН, обеспечивая удаление мышьяка до уровня $\sim 0,5 - 1,0$ ПДК (по нормам ВОЗ).

Достоинством работы является прекрасно изложенный обзор современного состояния проблемы сорбционного извлечения ионов мышьяка из водных растворов, анализе сорбционных свойств ряда важных в техническом отношении оксидных сорбентов. В работе синтезирован и охарактеризован ряд новых сорбционных композитных материалов системы «оксид металла-углеродные волокна-хитозан», продемонстрированы практические

возможности очистки водных растворов от ионов As(V) в статике и динамике.

Замечания по диссертационной работе. Диссертационная работа содержит богатый материал, характеризующий статику, кинетику и динамику сорбции ионов As(V) оксид-содержащими композиционными материалами. Данные, характеризующие физико-химическое состояние твёрдой фазы по результатам сорбции получены диссертанткой как для модифицированных хитозаном углеродных волокон, так и для их композитов с оксидами Mn и Mo. К сожалению, общие Mn- и Mo-содержащих сорбентов характеристики, полученные в работе, не приведены в единой таблице в сопоставимом виде, что облегчило бы их сопоставление и выбор адекватных для концентрирования As(V) материалов.

Вопросы.

1. На стр.59 диссертации автор пишет, что «модифицирование сорбентов (углеродного волокна, хитозан-углеродных материалов, хитозана) оксидом молибдена выполняли путём адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия с различной концентрацией при pH 3, при котором наблюдается максимальная сорбция молибдена из раствора». Как ионно-молекулярное состояние Mo(VI) в водных растворах зависит от pH и в какой форме ионы Mo(VI) существуют при pH<3, в особенности в пересыщенных растворах относительно H₂MoO₄?
2. Не является ли наблюдаемая сорбция Mo(VI) в кислой области результатом гидролитического осаждения твёрдой фазы молибденовой кислоты или оксигидрата молибдена(VI) на поверхность углеродных волокон?
3. Что, по мнению диссертантки является причиной «вымывания» марганца и молибдена из композитных сорбентов (рис. 3.8 и рис.3.15 диссертации) под действием мышьяк-содержащих сорбентов: - химическое растворение, редокс-реакция с сорбатом-окислителем As(V), или возможный коллоидно-химический процесс растворения (пептизации) оксидов?

Заключение. Из знакомства с содержанием диссертации и автореферата следует, что сформулированная диссертанткой, Дарьей Хамитовной Шлык цель диссертационной работы «... создание композиционных (гибридных) сорбентов на основе углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, имеющих повышенное сродство к мышьяку» реализована полностью. Все основные результаты диссертации научно обоснованы, опубликованы в научной печати. Текст диссертации представлен в удобной для ознакомления форме, соответствует тексту автореферата.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой актуальное законченное научное исследование, содержащее оригинальные научные

результаты, выводы и рекомендации. Содержание диссертации удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335. Её автор Дарья Хамитовна Шлык заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Поляков Евгений Валентинович,

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, старший научный сотрудник

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН

Должность: заместитель директора института по научной работе, заведующий лабораторией Физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91

Телефон: +7-343-374-4814, E-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Подпись Полякова Е.В.. заверяю:
учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,
д.х.н.

Т.А. Денисова

19 ноября 2019 г.